Ueber die Restaffinitäten in den Trimethylchromonen und die dadurch bedingten Metallsalzadditionsprodukte

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

H. A. Freiherr von Rechenberg

aus Neurode

Tag der Promotion: 18. Februar 1916.

Referenten:

Prof. Dr. **Beckmann**.
Prof. Dr. **Gabriel**.

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstraße 39.

Dem Königlichen Landrat

Herrn Geheimen Regierungsrat Dr. Hagen

in Schmalkalden

in Dankbarkeit gewidmet

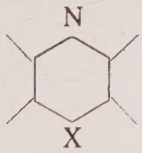
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0118

Einleitung.

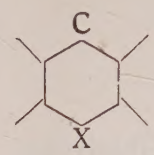
Die Theorie von der Tetravalenz des Sauerstoffs in gewissen ringförmigen organischen Verbindungen, die seiner Zeit zur Aufstellung der sogenannten „Oxonium"-formeln führte, hat sich im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte immer mehr gefestigt und durch experimentelle Unterlagen stützen lassen. Parallel mit dieser Annahme gehen die Theorien von den basischen „Azonium" und „Carbonium"formulierungen der entsprechend gebauten ringförmigen organischen Verbindungen in der aromatischen Reihe. Gomberg und Cone teilen die beiden letzteren Klassen der „Oxonium"-Salze ausgehend von der Zusammensetzung des zentralen Ringsystems, das im wesentlichen dem Molekül seine basischen Eigenschaften verleiht, in zwei Unterstufen ein:

I. Azon-oniumverbindungen mit dem Komplex



worin X = N (Azoniumsalze),
= S (Azthioniumsalze),
= O (Azoxoniumsalze) sein kann.

II. Carbon-oniumverbindungen mit dem Komplex



worin wiederum

X = N (Carbazoniumsalze),
= S (Carbthioniumsalze),
= O (Carboxoniumsalze) sein kann.

Alle Typen sind zur Salzbildung mit Säuren befähigt, und sie zeigen im Allgemeinverhalten eine gewisse Aehnlichkeit.

Die bedeutendsten Spezialarbeiten auf diesem Gebiete sind diejenigen von Kehrmann über die Azinfarbstoffe[1], von Werner über die Carboxoniumsalze[2], von Collie und Tickle über Dimethylpyron[3], von Gomberg und Cone über Triphenylmethyl usw.[4], sowie schließlich die klassischen Untersuchungen von Baeyer und Villiger[5] über die Basizität des Sauerstoffes überhaupt.

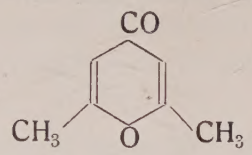
Für die Experimentaluntersuchungen, mit denen sich die vorliegende Arbeit befaßt, interessieren vor allem die Arbeiten von Collie und Tickle (Anmerkung 3) über die „Oxonium"-Konstitution der Dimethylpyronsalze, deren

---

1. Ber. **32**, 2610; **34**, 1623.
2. Ber. **34**, 3309 (1901).
3. Soc. **75**, 710 (1899).
4. Ann. **376**, 217 (1910).
5. Ber. **34**, 2679, 3612 (1901); **35**, 1201.

Schlußfolgerungen später von Gomberg und Cone[4] einer kritischen Prüfung unterzogen worden sind.

Das Dimethylpyron



vereinigt sich in Benzollösung mit trocknem Salzsäuregas bei Zimmertemperatur zu dem Dimethylpyroniumhydrochlorid, $C_7H_8O_2 . HCl$, welches die Reaktionsmasse mit langen weißen Nadeln erfüllt, jedoch nur solange, bis die Säure den Sättigungsgrad erreicht hat. Dann verschwinden die Kristalle und es scheidet sich das Dimethylpyron-dihydrochlorid $C_7H_8O_2 . 2HCl$ als gelbliches Oel aus[6]. Letzteres ist sehr unbeständig und verliert leicht 1 Mol. Säure, indem sich das Monohydrochlorid zurückbildet. Aber auch dieses kann in Benzol suspendiert schon durch trockne Luft in die Komponenten vollkommen dissoziiert werden[7].

Bromwasserstoff liefert, auch im Ueberschuß angewendet, nur ein Monobromhydrat vom Smp. 194—196°. Dieses dissoziiert erst bei höherer Temperatur (135°), z. B. in Xylolsuspension[8].

Das Dimethylpyron verbindet sich auch mit Metallhaloiden; Werner[9] stellte das Kupferchloridadditionsprodukt

---

6. Baeyer und Villiger: Ber. **34**, 2698 (1901); Vorländer: Ber. **36**, 1478 (1903); Gomberg und Cone: A. **376**, 225 (1910).

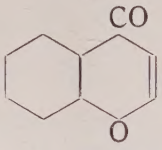
7. A. **376**, 227 (1910).

8. Ebenda S. 228.

9. A. **322**, 312 (1902).

dar, Gomberg und Cone das Zinkchlorid-, Mercurichlorid- und Ferrichloridsalz, sowie die Hydrochloride der ersteren beiden.

Mit dem Benzo-γ-pyron, dem Chromon



sind entsprechende Untersuchungen ebenfalls ausgeführt worden. Nachdem die Verbindung durch Ruhemann[10] der Bearbeitung zugänglich geworden war, konnten auch die Salze zur Untersuchung herangezogen werden. Ruhemann selbst isolierte die komplexen Platinchlorid- und Kobaltcyanidsalze. Die einfachen Halogenhydrate und Metalldoppelsalze sind wiederum von Gomberg und Cone[11] hergestellt und beschrieben worden, nämlich das Hydrochlorid $C_9H_6O_2 . HCl$ und -bromid $C_9H_6O_2 . HBr$, das Zink- und Quecksilberchloriddoppelsalz und das Chlorhydrat des ersteren:

$$C_9H_6O_2 . ZnCl_2$$
$$(C_9H_6O_2 . HCl)_3ZnCl_2$$
$$C_9H_6O_2 . HgCl_2.$$

Gomberg und Cone konnten feststellen, daß die Salze des Benzo-γ-pyrons sich bei einer viel niedrigeren Tempe-

---

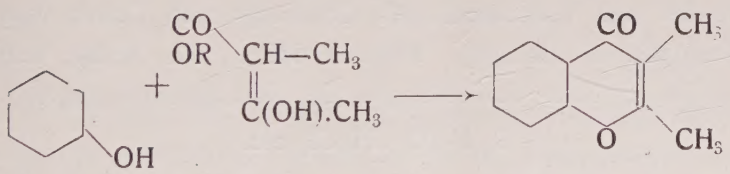
10. Soc. **77**, 985, 1123. Modifikation von Gomberg und Cone: A. **376**, 229.

11. A. **376**, 230.

ratur spalten, als diejenigen des Dimethylpyrons. Das feste Hydrochlorid gibt bei 50° die Salzsäure ab — in benzolischer Suspension schon bei Zimmertemperatur —, wenn Luft durch erstere eingeleitet wird. Das gleiche gilt vom Hydrobromid. Diese Art der Zersetzung der Additionsprodukte, die also nicht auf Hydrolyse beruht, nennt Vorländer „Addenden-Dissoziation“[12].

In neuester Zeit haben Simonis und Elias umfangreiche Versuche über die Fähigkeit eines Dimethylbenzo-γ-pyrons, des 2.3-Dimethylchromons, mit Säuren und Metallsalzen Doppelverbindungen zu geben, veröffentlicht[13].

Dieses Dimethylchromon war durch die Synthese von Simonis und Petschek der Untersuchung erschlossen worden, und zwar beruhte die Synthese auf der Kombination von Methylacetessigester mit Phenol unter dem Einfluß von Phosphorsäureanhydrid



Der basische Charakter der letzteren Pyronverbindung war schon von Simonis und Petschek erkannt und durch Beschreibung eines Chlorhydrats festgelegt worden, aber erst Simonis und Elias konnten die vielseitige Kombinationsfähigkeit dieses Körpers durch die erwähnte Veröffentlichung zur Kenntnis bringen. Die Autoren fanden, daß

12. Vorländer: A. **341**, 1 (1905).
13. Ber. **48**, 1499 (1915).

das Dimethylchromon sich mit Halogenwasserstoffsäuren in zweierlei Weise vereinigt: zur Produkten, die bei der Salzsäure z. B. die Formel

$$C_{11}H_{10}O_2 . HCl \text{ und } (C_{11}H_{10}O_2)_2HCl . 2H_2O$$

besitzen. Aehnliche Verbindungen wurden mit Brom- und Jodwasserstoffsäure erhalten.

Die weiteren Ergebnisse der Autoren bestätigten die von Werner hervorgehobene Ansicht, daß die Fähigkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen, sich mit Säuren zu vereinigen, mit dem Bildungsvermögen von Molekularverbindungen mit Metallsalzen parallel geht. Das Dimethylchromon vereinigte sich nicht nur mit Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch mit anderen Säuren, ferner mit einer großen Zahl neutraler Salze und schließlich auch mit Basen vom Typus des Anilins.

Die Zusammensetzung der Doppelsalzverbindungen war wie bei den Untersuchungen Gombergs und Cones vom Lösungsmittel abhängig. Neutrale Mittel, wie Aether und Alkohol, ergeben Verbindungen der Zusammensetzungen

$$C_{11}H_{10}O_2 . HgCl_2 \text{ etc.}$$

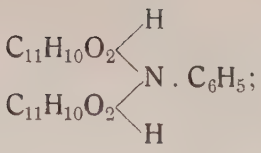
Aus sauren Mitteln kristallisierende Verbindungen enthalten dagegen im allgemeinen 2 Moleküle Dimethylchromon, z. B.

$$(C_{11}H_{10}O_2)_2 . HgCl_2 . HCl \text{ etc.}$$

Diese entsprechen dem obigen Hydrochlorid

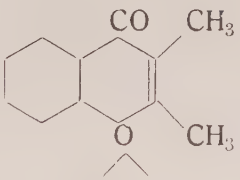
$$(C_{11}H_{10}O_2)_2 . HCl . 2H_2O.$$

Besonders charakteristisch ist die Doppelverbindung mit Anilin:



sie wird durch kochendes Wasser zum Teil, durch angesäuertes gänzlich gespalten.

Was nun die Konstitution dieser Additionsverbindungen anbelangt, so nehmen Simonis und Elias in ihnen einfache Oxoniumformulierungen an und addieren dementsprechend die Säuren, Salze und Basen an das Brückensauerstoffatom des Pyronringes, dem sie die Fähigkeit vierwertig zu werden zuschreiben:



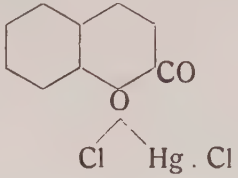
In dieser Stelle wären also nach den genannten Autoren die „Restaffinitäten" zu suchen, die den Pyronen und Benzopyronen eigentümlich sind. Solche Restaffinitäten entwickeln sich anscheinend nur bei Gegenwart additionsfähiger Verbindungen, verleihen dann aber den entstandenen Molekülen eine auffallende Festigkeit.

Auch Morgan und Micklethwait[14], sowie Clayton[15] formulieren beispielsweise die Quecksilberchloridadditions-

---

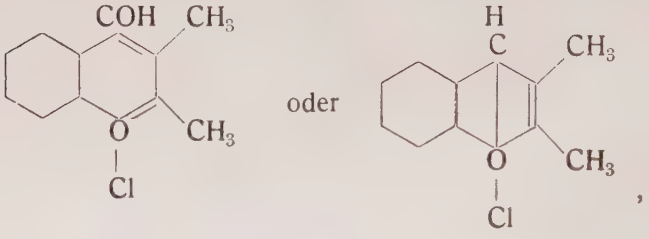
14. Soc. **89**, 863.
15. Soc. **93**, 524; C. 1908, I. 1931.

verbindung des Benzo-α-pyrons (Cumarins) als einfache Oxoniumverbindung wie folgt:



In gleichem Sinne haben Simonis und Elias die von ihnen erhaltenen übrigen Metallsalzverbindungen formuliert.

Nach Deckers[16] Auffassung könnte dem Hydrochlorid oder -bromid des Dimethylchromons eine Konstitution folgender Art als Phenopyriliumverbindung zukommen:



doch spricht gegen solche, daß die erwähnten Verbindungen farblos sind.

Eine ganz andere Auffassung von den Dimethylpyrondoppelsalzen glauben Gomberg und Cone vertreten zu können[17]. Sie heben hervor, daß ein experimenteller Beweis für die „Oxonium"-Konstitution der Dimethylpyronsalze bisher noch nicht erbracht worden ist. Im Gegen-

16. Ber. **47**, 2288; C. 1914, II. 990.
17. A. **376**, 217.

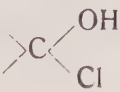
satz zu dieser Anschauung müßten vielmehr ihre experimentellen Befunde zu dem Schluß zwingen, daß die Fähigkeit des Dimethylpyrons zur Salzbildung nicht durch die Sauerstoffbrücke, sondern vor allem durch die Gegenwart von Carbonyl bedingt sei. Die Sauerstoffbrücke wirkt nach Ansicht von Gomberg und Cone nur verstärkend auf die Aktivität des Carbonyls ein. Als stützendes Moment werden die Arbeiten von Vorländer[18] herangezogen und folgende Gesichtspunkte und Leitsätze aufgestellt:

1. Die Gegenwart einer Carbonylgruppe in einer Verbindung befähigt dieselbe, sich mit Halogenwasserstoff zu vereinigen.

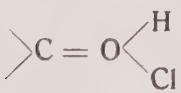
2. Die Gegenwart von Hydroxyl oder Methoxyl steigert die Additionsfähigkeit des Carbonyls beträchtlich.

3. Von den Phenolen bilden nur diejenigen Hydrobromide, die in tautomeren Ketoformen reagieren können.

4. Alle Halogenwasserstoffadditionsprodukte sind auch bei Abwesenheit eines hydrolysierenden Lösungsmittels mehr oder weniger dissoziiert. — Ob nun die Additionsverbindungen von Halogenwasserstoff an das Carbonyl die Konstitution als Halohydrine:



oder Oxoniumsalze:



18. A. **341**, 1 (1905).

besitzen, läßt sich nach Gomberg und Cone noch nicht entscheiden, doch dürfte nach den Genannten die erstere Formulierung wahrscheinlicher sein.

Dem ist aber entgegenzuhalten, daß, wenn auch nach Vorländers Ergebnissen es unzweifelhaft ist, daß carbonylhaltige Verbindungen, wie Benzaldehyd, Fluorenon, Phenanthrenchinon usw. nur auf Grund der Anwesenheit der CO-Gruppe zu Additionen befähigt sind, hiermit eine Uebertragung auf Verbindungen, die neben der CO-Gruppe noch eine O-Brücke besitzen (Pyrone), nicht ohne weiteres statthaft ist, da bezüglich der vielleicht kräftigeren Additionsfähigkeit des Sauerstoffs in der Brücke nichts Gegenteiliges bewiesen ist. Auf die Frage, warum gerade den Pyronen, speziell dem Dimethylpyron, eine so auffallende addierende Kraft zukommt, bleibt jedenfalls die Anschauung von Gomberg und Cone die Antwort schuldig.

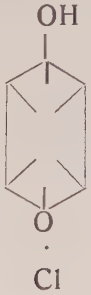
Simonis und Elias haben deswegen auch den Einfluß des Brückensauerstoffs in den Chromonen in anderer Weise zu erklären gesucht, und sie nehmen in den additionellen Verbindungen Anlagerungen nicht an die Carbonylgruppe, sondern an das Ringsauerstoffatom an, dem sie infolge der eigentümlichen Stellung im Molekül die Fähigkeit zur Bildung von Oxoniumverbindungen nach Baeyer und Villiger u. a. zuschreiben.

In jüngster Zeit hat Rördam[19] aus den Ergebnissen der Dissoziationsbestimmungen heraus nachgewiesen, daß in dem Dimethylpyronhydrochlorid ein wirkliches Salz — also kein Halohydrin — vorliegt. Die Dissoziationskonstante für

19. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 557 (1915); C. 1915, II, 28.

Dimethylpyron als Base wurde in Uebereinstimmung mit Walden[20] $K_b = 1{,}9 \cdot 10^{-14}$ gefunden.

Gegen die Anschauung von Gomberg und Cone spricht zudem die Tatsache, daß das Dimethylpyronhydrochlorid beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Chloracetyl nicht die Gegenwart eines Hydroxyls erkennen läßt[21]. Dieses Argument kann auch gegen die Dimethylpyronhydrochlorid-Formel Werners[22] ins Feld geführt werden,



;

während andererseits die negative Reaktion des Dimethylpyrons mit Hydroxylamin bei dem Dimethylchromon nicht entgegengehalten werden kann, da dieses glatt zur Oximbildung befähigt ist, wie Simonis und Petschek gezeigt haben. Immerhin kann der Einwand, daß es sich bei den additionellen Verbindungen um „Molekularverbindungen" handelt, wie solche sich aus den verschiedenartigsten Substanzen zusammensetzen, z. B. beim Kristallwasser, Kristallalkohol, Kristallchloroform, nur durch eine größere Reihe von Beobachtungen und Versuchsserien als nichtig erkannt werden,

---

20. Ber. **34**, 4185, C. 1902, I. 263.
21. Baeyer und Villiger: Ber. **34**, 3615 (1901).
22. Ber. **34**, 3309 (1901).

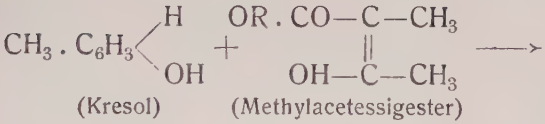
und aus dem Gedanken heraus, daß erst gegenüber einer Gesamtheit von Erscheinungen und Uebereinstimmungen obiger Einwurf als nicht stichhaltig zu verwerfen ist, ist die Begründung und Berechtigung der vorliegenden Arbeit zu suchen.

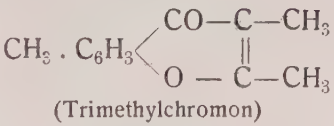
Die Anregung hierzu verdanke ich Herrn Prof. Dr. Simonis. Sie stellt die Fortsetzung der Arbeiten des Genannten mit Herrn A. Elias dar und behandelt die additionellen Verbindungen von Trimethylchromonen, also die Untersuchungen des Einflusses, den eine Methylgruppe im Benzolkern des Chromons, also in dessen aromatischen Teil, auf die Zusammensetzung, Bildung und Beständigkeit der Oxoniumverbindungen ausübt.

Die Trimethylchromone sind von Simonis und Lehmann durch Kombination von Methylacetessigester mit den Kresolen synthetisiert worden, wie im Folgenden an erster Stelle gezeigt werden soll.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Ausgangsmaterialien.





Zur Herstellung der erforderlichen Mengen der Trimethylchromone wurde nach dem von Petschek beziehungsweise A. Lehmann angegebenen Verfahren gearbeitet (Diss. Berlin, Univ.). Es wurden Rundkolben von 500 ccm Inhalt für 30—50 g Ester benutzt, in deren kurz abgesprengten Hals der randlose Hals eines Erlenmeyerkolbens eingeführt werden konnte, welch' letzterer die abgewogene Menge Phosphorsäureanhydrid enthielt.

Die Lösung des Kresols im Methylacetessigester wurde mit dem Phosphorpentoxyd verrührt, wobei das Reaktionsgemisch unter fließendem Wasser bis zur Beendigung der Hauptreaktion gekühlt wurde. Der mit einem Kühl-

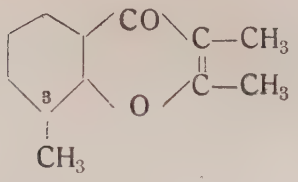
rohr verschlossene Kolben wurde dann zwei Stunden auf dem Dampfbade erhitzt und nach abermaliger Zugabe von Kresol und Phosphorpentoxyd noch weitere zwei Stunden unter häufigem Umrühren der Dampfhitze ausgesetzt.

Das zähflüssige Reaktionsgemisch wurde, soweit dies möglich war, in wenig Wasser gegossen, der Rest mit warmem Wasser aus dem Kolben herausgelöst und die gesamte Flüssigkeitsmenge allmählich mit etwas weniger als der Hälfte der zur Neutralisation der Phosphorsäure (zu Na_2HPO_4) erforderlichen Menge Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde nach einmaligem Ausäthern mit Kochsalz gesättigt und dann vollständig mit Aether ausgeschüttelt. Dem ätherischen Auszuge wurde mit 10 % iger Kalilauge das überschüssige Kresol entzogen, schließlich die Hauptmenge des Aethers nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand der Kristallisation überlassen.

Das so erhaltene Produkt war bereits ziemlich reines Chromon, das als Verunreinigung vor allem ein unangenehm riechendes Oel enthielt. Durch Umkristallisieren ließ sich dieses nicht entfernen, da die Kristalle stets Mengen dieser Substanz enthielten, doch gelang es, durch scharfes Auspressen des aus Aether erhaltenen Kristallbreis das Oel zu entfernen. Das so behandelte Produkt wurde ausgewaschen, mit Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert und bildete dann ein rein weißes Produkt.

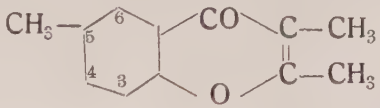
Diese Vorschrift wurde bei allen drei Kresolen übereinstimmend als brauchbar befunden, und es wurden folgende drei Trimethylchromone mit ihrer Hilfe erhalten:

1.2.3-Trimethylchromon.



30 g Methylacetessigester und 40 g o-Kresol wurden mit Hilfe von 50 g Phosphorpentoxyd kondensiert. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 g o-Kresol und 50 g Phosphorpentoxyd vervollständigt. Die Ausbeute betrug 20% der Theorie.

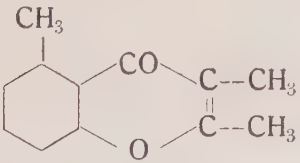
1.2.5-Trimethylchromon.



50 g p-Kresol wurden in 50 g Methylacetessigester gelöst und mit 65 g Phosphorpentoxyd verrührt. Nach zwei Stunden wurden nochmals 50 g p-Kresol und 50 g Phosphorpentoxyd zugesetzt.

Die Aufarbeitung nach der oben angegebenen Vorschrift lieferte eine Ausbeute von 18 % der Theorie.

1.2.6-Trimethylchromon.



Dieses Chromon wurde in der schlechtesten Ausbeute

erhalten, nämlich etwa 7 % der theoretisch berechneten Menge.

50 g m-Kresol gelöst in 50 g Methylacetessigester wurden durch 70 g Phosphorpentoxyd in Reaktion gebracht und nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit nochmals 50 g m-Kresol und 80 g Phosphorpentoxyd versetzt.

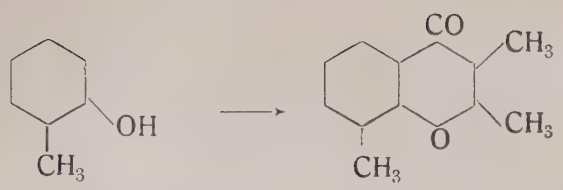
B. Additionelle Verbindungen mit den Trimethylchromonen.

I.

Doppelverbindungen mit dem 1.2.3-Trimethylchromon.

Das 1.2.3-Trimethylchromon zeichnet sich gegenüber den beiden Isomeren durch relativ hohen Schmelzpunkt (122°) und gutes Kristallisationsvermögen aus. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, was für die Kondensationen in diesen Lösungsmitteln von Vorteil ist. In 25 %iger Salzsäure löst es sich im Gegensatz zu anderen Chromonen auffallend schwer, was wohl der unmittelbaren Nachbarschaft der Methylgruppe zuzuschreiben ist. In konzentrierter Salzsäure ist die Löslichkeit erheblich besser, und sie genügte für die Zwecke vorliegender Untersuchung vollkommen.

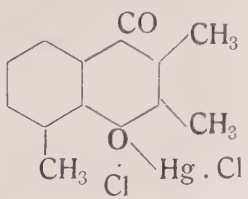
Daß aus der salzsauren Lösung sich Kondensate anderer Zusammensetzung ausscheiden, als aus der Lösung neutraler Solventien, wurde schon eingangs erwähnt. Für den letzteren Fall wurde als Beispiel die Kombination mit Quecksilberchlorid gewählt. Hierbei zeigte es sich, daß das Kondensat mit 1 Mol. Kristallalkohol kristallisierte. Der absolut eindeutige molekulare Bau des 1.2.3-Trimethylchromons



ließ bei der räumlichen Annäherung der Methylgruppe des Benzolkernes an das Brückensauerstoffatom (als den angenommenen Träger der addierten Verbindungsbestandteile) eine Beeinflussung auf sterischer Grundlage am ehesten erwarten. Ein Vergleich mit den peri-Biderivaten in der Naphtalinreihe lag nahe.

Diesbezügliche Vermutungen wurden aber durch die experimentellen Ergebnisse gänzlich widerlegt: Gerade das 1.2.3-Trimethylchromon erwies sich als eine durchaus leicht und willig reagierende Komponente bei den Additionsreaktionen. Dies Verhalten sprach ebensowenig für die Oxoniumformulierung wie gegen solche. Nach dem in der Einleitung Erörterten werden deshalb die erhaltenen Kombinationsprodukte in der von Simonis und Elias vorgeschlagenen Art auch weiterhin in ihrem Bau angesprochen werden. Folgende molekulare Verbindungen mit Metallsalzen konnten dargestellt, isoliert und analysiert werden:

1.2.3-Trimethylchromonquecksilberchlorid,



$+ C_2H_6O.$

1,9 g 1.2.3-Trimethylchromon und 2,7 g Quecksilber-

chlorid wurden jedes für sich in wenig heißem absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen durch Filtrieren geklärt. Nach Vereinigung der beiden Lösungen begannen alsbald lange farblose Nadeln auszukristallisieren, die sich zu Prismen ausbildeten. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltriert. Die Mutterlauge ergab noch weitere Mengen. Der erste Anschuß bildete glänzende Prismen vom Smp. 179—181°. Die Analysenergebnisse, sowie die Gewichtsabnahme beim Trocknen in der Wärme ließen die Gegenwart von Kristallalkohol erkennen.

I. 0,1933 g Sbst. ergab. 0,1136 g AgCl[1].

II. 0,1672 g Sbst. ergab. 0,0158 g Gewichtsabnahme bei 100°.

III. 0,2015 g Sbst. ergab. 0,0925 g HgS[2].

Für $C_{12}H_{12}O_2 . HgCl_2 . C_2H_6O$:

Ber.: Cl 14,05; C_2H_6O 9,02; Hg 39,61.

Gef.: I. 14,54; II. 9,45; III. 39,55.

Chlorbestimmung in der bei 100° getrockneten Substanz: 0,1664 g Sbst. ergab. 0,1020 g AgCl.

Für $C_{12}H_{12}O_2 . HgCl_2$:

Ber.: Hg 15,45.

Gef.: „ 15,17.

Die Substanz ist aus Alkohol gut umkristallisierbar; sie ist löslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

Die Doppelverbindung läßt sich leicht rückwärts

---

1. Das Chlor wurde nach Carius durch Aufschließen der Substanz im Schießrohr mit Salpetersäure bestimmt. Das Chlorsilber wurde kalt abfiltriert, denn das Merkurinitrat wirkte in der Hitze auf Chlorsilber lösend ein.

2. Aufschließen nach Carius und Bestimmung nach Volhard.

spalten, z. B. fällt beim Zusatz einer ätherischen Anilinlösung zur ätherischen Lösung der Doppelverbindung sofort Anilinquecksilberchlorid in weißen Nadeln aus. Durch heißes Wasser wird die Verbindung zersetzt und Schwefelwasserstoff fällt dann braunschwarzes Quecksilbersulfid aus.

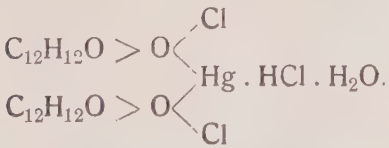
Die Kristallisation mit einem Mol. Kristallalkohol ist bemerkenswert und bei dem von Simonis und Elias hergestellten analogen Dimethylchromonprodukte nicht beobachtet worden. Beim Trocknen werden die schönen glänzenden Prismen undurchsichtig weiß.

Der Schmelzpunkt der alkoholfreien Substanz liegt bei 182—183°.

Die Vereinigung des Chromons mit dem Quecksilberchlorid vollzieht sich also unter den gewählten Bedingungen in molekularen Verhältnissen. Die Ausbeute ist befriedigend, hängt aber von der Menge Lösungsmittel und Dauer der Kristallisation ab.

Nimmt man als Lösungsmittel nicht ein neutrales, wie Alkohol, sondern ein saures, so hat das entstehende Produkt eine durchaus andere Zusammensetzung, wie im Folgenden gezeigt wird.

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-
quecksilberchlorid-chlorhydrat,



1,9 g 1.2.3-Trimethylchromon und 1,35 g Sublimat

wurden jedes für sich in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach einem Tage hatten sich große wasserklare Tafeln ausgeschieden, teilweise untermischt mit langen Nädelchen. Dies bestätigt die von Simonis und Elias gemachte Beobachtung, daß sich bei dieser Arbeitsweise Produkte verschiedener Art bilden können. Die Substanz, die nach dem Trocknen Verwitterungserscheinungen zeigte, schmolz bei 140°. Bei längerem Aufbewahren über Aetzkali scheint sich der Körper teilweise zu zersetzen; desgleichen findet beim Trocknen schon unterhalb 100° beträchtliche Gewichtsabnahme und äußerliche Veränderung statt, die als „Addendendissoziation" anzusprechen ist. Haltbarer und einheitlicher waren die bei einem zweiten Versuch erhaltenen großen, etwas rötlich gefärbten, durcheinandergewachsenen Tafelkristalle, die beim Zerreiben weiß aussehen und auf ihrer Oberfläche ebenfalls etwas verwittern. Sie wurden aus rauchender Salzsäure umkristallisiert und im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,2420 g Sbst. ergab.: 0,1490 g AgCl.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . HgCl_2 . HCl . H_2O$ (Mol.-Gew. 701,98):

Ber.: Cl 15,15.

Gef.: „ 15,24.

[Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung wurde bei dem analog gebauten Ferrichloridsalz (siehe die folgende Verbindung) ausgeführt.]

Durch kaltes Wasser wird die Salzsäure leicht und quantitativ abgespalten. Man zerreibt etwas der Substanz unter Wasser und filtriert ab, ohne länger zu digerieren, da sonst auch alles Quecksilberchlorid in Lösung geht. Ti-

triert wurde mit n/10 Natronlauge bis zur beginnenden Trübung[3].

0,1700 g Substanz verbrauchten 2,52 ccm n/10 Natronlauge, während 2,48 ccm theoretisch erforderlich waren. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das aus der salzsauren Lösung erhaltene Produkt von dem aus Alkohol erhaltenen. Letzteres gibt, mit wenig kaltem Wasser kurz digeriert, im Filtrat mit geringsten Mengen n/10 Lauge auf Phenolphtaleinzusatz sofort Rotfärbung.

Beim Digerieren des Doppelsalzes mit verdünntem Alkali wird durch spontane Hydrolyse neben Quecksilberoxyd das Trimethylchromon in Freiheit gesetzt, das ausgeäthert bei 122° schmilzt.

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-ferrichlorid-chlorhydrat,

$$C_{12}H_{12}O > O\begin{matrix}\diagup Cl\,.\\ \\ \diagdown FeCl\ \ HCl.\\ \\ \diagup Cl\end{matrix}$$
$$C_{12}H_{12}O > O\begin{matrix}\\ \\ \diagdown \\ \\ \\ \end{matrix}$$

1 g 1.2.3-Trimethylchromon wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und eine Lösung von 0,4 g Ferrichlorid in rauchender Salzsäure hinzugefügt. Sofort bildete sich ein kanariengelber Niederschlag, der über dem Platinkonus abgenutscht wurde. Ueber Aetzkali im Vakuum getrocknet, schmolzen die kleinen Prismen bei 151—152° nach Bräunung bei 120°.

---

3. Zur Rotfärbung (Indikator Phenolphtalein) wurde wegen des mit in Lösung gegangenen Quecksilberchlorids mehr verbraucht.

Die Kristalle lösen sich nur schwer in rauchender Salzsäure, aus der sie als kleine gelbe Prismen ausfallen. In absolutem Alkohol löst sich der Körper leicht, wird jedoch dabei in der Hitze zersetzt, denn die aus absolutem Alkohol erhaltenen Kristalle erwiesen sich als reines 1.2.3-Trimethylchromon. Das gleiche gilt von Wasser, das stark saure Reaktion annimmt. Im Gegensatz zum Eisendoppelsalz des 1.2-Dimethylchromons wurde keine Lichtempfindlichkeit beobachtet.

I. 0,1983 g Sbst. ergab. 0,0284 g F_2O_3[4].
II. 0,1937 g Sbst. ergab. 0,1890 g AgCl[5].
III. 0,1720 g Sbst. ergab. 0,3155 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . FeCl_3 . HCl$ (Mol.-Gew. 574,7):

Ber.: Fe 9,71; Cl. 24,68; C 50,11; H 4,35.
Gef.: I. 10,02; II. 24,14; III. 50,02; 4,71.

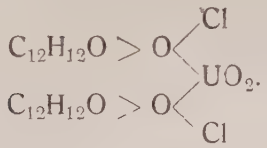
In der Zusammensetzung tritt also eine völlige Uebereinstimmung mit dem aus rauchender Salzsäure erhaltenen Quecksilbersalz auf. Wenn man das Ferrichloridmolekül in der oben angeführten Weise an die beiden Chromonmoleküle anlagert, so bleibt die Funktion und Stellung des Chlorwasserstoffmoleküls fraglich. Eine Addition an nur eines der beiden Chromonmoleküle ist wenig wahrscheinlich, vielmehr scheint der ganze Bis-[Trimethylchromon]-ferri- beziehungsweise -merkurichloridkomplex die Rolle einer schwachen einsäurigen Base zu spielen, deren salzsaures

4. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes.

5. Nach der Methode von Carius, wobei das AgCl vom unlöslichen Fe_2O_3 durch Lösen in Ammoniak befreit wurde.

Salz schon mit kaltem Wasser hydrolysiert wird. [Man vgl. auch S. 52.]

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-uranylchlorid,



Beim Vereinigen salzsaurer Lösungen von 1 g 1.2.3-Trimethylchromon und 0,9 g Uranylchlorid bildet sich langsam ein gelber Niederschlag. Nach dem Abnutschen wurden aus dem Filtrat durch abermaliges Hinzufügen von Uranylchlorid noch weitere Mengen des gelben Niederschlages erhalten. Die Substanz läßt sich aus Salzsäure umkristallisieren. Sie enthält kein Kristallwasser und auch kein addiertes Salzsäuremolekül, wie die vorbeschriebenen Verbindungen.

Kaltes Wasser wirkt zersetzend, was am Verschwinden der gelben Farbe erkannt wird. Es scheidet sich weißes Trimethylchromon aus. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht. Beim Erhitzen auf einem Platinblech verglimmt nach Dunkelfärbung unter Zurücklassung von schwarzgrünem Uranoxyd der Körper ohne weitere Wärmezufuhr von selbst.

Analysen:

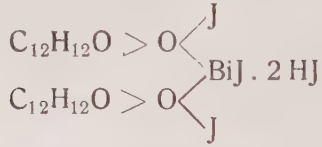
I. 0,2029 g Sbst. ergab. 0,0783 g U_3O_8.
II. 0,1878 g Sbst. ergab. 0,0791 g AgCl.
III. 0,1864 g Sbst. ergab. 0,2735 g CO_2; 0,0515 g H_2O.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . UO_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 717,4):
Ber.: U 33,24; Cl 9,88; C 40,14; H 3,37.
Gef.: I. 32,8; II. 10,42; III. 40,01; 3,10.

Die Abwesenheit addierter Salzsäure konnte auch daran erkannt werden, daß beim Digerieren der Substanz mit kaltem Wasser dieses keine stark saure Reaktion annimmt. Der durch obige Formel bezeichnete Komplex verhält sich im Gegensatz zu den analogen Ferri- und Merkurikomplexen neutral und nicht wie diese schwach basisch. Die gleiche Beobachtung ist auch schon von Simonis und Elias bei dem Dimethylchromon gemacht worden.

Im Gegensatz zu den entspr. Befunden von Simonis und Elias stehen dagegen die von mir bei dem Doppelsalz mit Wismut-trijodid erhaltenen Ergebnisse. Ich erhielt nämlich das

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-
wismut-trijodid-jodhydrat,



und nicht, wie Simonis und Elias, eine Verbindung, die nur ein Mol.. des Chromons im Molekül enthält[6].

0,7 g 1.2.3-Trimethylchromon wurden ebenso wie 1,2 g Wismuttrijodid in farbloser Jodwasserstoffsäure (d =

6. Simonis und Elias geben dem Dimethylchromonwismutjoddoppelsalz den Analysen zufolge die Formel $C_{11}H_{10}O_2BiJ_3.HJ.H_2O$ Schmelzpunkt desselben 220—223.

1,96) getrennt gelöst, durch ein Asbestfilter durchgenutscht und die klaren Filtrate vereinigt. Nach einigen Tagen hatte sich ein dunkelgefärbter Niederschlag abgeschieden. Die Kristalle (Nadeln) waren zuerst nur rötlich gefärbt, dunkelten jedoch andauernd nach, um schließlich nach dem Abnutschen und Trocknen dunkelrot auszusehen. Der Schmelzpunkt lag bei 127° (unter Gasabgabe und Zersetzung zu einer schwarzen teerigen Masse).

Analysen:

I. 0,1933 g Sbst. ergab. 0,1870 g AgJ und 0,0364 g BiO_3.

II. 0,1712 g Sbst. ergab. 0,1459 g CO_2 und 0,0373 g H_2O.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . (HJ)_2 . BiJ_3$ (Mol.-Gew. 1220,6):

Ber.: J 52,31; Bi 17,04; C 23,60; H 2,14.

Gef.: I. 52,00; 16,85; II. 23,24; 2,44.

Die schönen roten Prismen sind in kaltem Aceton leicht löslich. Die Lösung ist tiefrot, entfärbt sich aber auf Zusatz von Ammoniak. Aether und Alkohol lösen schwerer. In Benzol und kaltem Eisessig ist das Doppelsalz unlöslich.

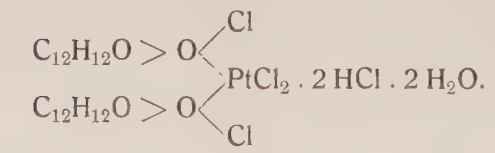
Bei der Suspension der Substanz in Wasser nimmt dieses stark saure Reaktion an. Eine titrimetrische Bestimmung der abgeschiedenen Jodwasserstoffsäure war insofern nicht angängig, als Wismuttrijodid selbst mit Wasser

---

7. Die Jodbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und dabei durch Zusatz von Salpetersäure beim Herausspülen des Jodsilbers Sorge getragen, daß kein basisches Wismutsalz ausfiel. Die Wismutbestimmung wurde im Filter vom Jodsilber nach dem dem Ausfällen des Silbers (mit der eben erforderlichen Menge Chlorammonium) ausgeführt und zwar wurde das Wismut mit Ammoncarbonat als basisches Carbonat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als Bi_2O_3 gewogen.

digeriert, dieses sauer macht. Dagegen konnte ein Unterschied gegenüber absolutem Aether festgestellt werden. Wismuttrijodid ist in diesem unlöslich und die abdekantierte Flüssigkeit reagiert mit Silbernitratlösung absolut nicht; das Doppelsalz dagegen gab bei dieser Behandlung eine rote Aetherlösung, die beim Schütteln mit Silbernitrat sich entfärbte und einen dicken gelben Jodsilberniederschlag ausschied. Dieser konnte nur durch die infolge Dissoziation freigewordenen Jodwasserstoffmoleküle erzeugt worden sein.

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-
platinchlorid-chlorhydrat,



2 g 1.2.3-Trimethylchromon wurden mit 1 g Platinchlorid in konzentrierter salzsaurer Lösung vereinigt. Es fiel sofort ein rotgelber Niederschlag aus, der nach einigen Stunden über dem Platinkonus abgenutscht wurde. Aus der Mutterlauge kristallisierten noch schöne schwach rosarot gefärbte Nadeln aus. Die Substanz schmolz bei 229 bis 230° unter Zersetzung. Aus Salzsäure kristallisierte die Substanz in hübschen, schneeähnlich gebauten, rotgelben Kriställchen. Die Zusammensetzung entspricht der oben angegebenen.

Analysen:

I. 0,1815 g Sbst. ergab. 0,2335 g CO_2; 0,0615 g H_2O.
II. 0,1333 g Sbst. ergab. 0,0320 g Pt.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$:
Ber.: C 35,04; H 3,64; Pt 23,73.
Gef.: I. 35,08; 3,79; II. 24,01.

Dieser Platinchloridverbindung liegt also wie bei Wismutjodidsalz ein Komplex zugrunde, der sich wie eine zweisäurige Base verhält.

Beim Schütteln der Substanz mit absolutem Aether tritt weder Lösung noch Dissoziation ein. Spuren von Wasser geben sofort eine stark saure Reaktion der Lösung.

Der Eigenschaft des Platinchlorids entsprechend — mit Salzsäure die Platinchloridwasserstoffsäure H_2PtCl_6 zu geben —, könnte man auch im vorliegenden Falle die Doppelverbindung als ein salzartiges Derivat der Platinchlorwasserstoffsäure oder als Säure d. i. Bis-trimethylchromon-platinchlorwasserstoffsäure ansprechen.

Das Gleiche gilt auch von der folgenden Verbindung mit dem Goldchlorid.

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-
Goldchlorid-chlorhydrat,

$$\begin{matrix} C_{12}H_{12}O > O\langle \\ C_{12}H_{12}O > O\langle \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ \\ AuCl , HCl , H_2O. \\ \\ Cl \end{matrix}$$

0,55 g 1.2.3-Trimethylchromon wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit einer ebensolchen von 0,5 g Goldchlorid vereinigt. Sofort erfolgte die Bildung eines voluminösen hellgelb gefärbten Niederschlages. Durch Abnutschen über dem Platinkonus ließ sich der Nieder-

schlag nicht völlig von der Mutterlauge trennen. Erst durch Absaugen durch einen Goochtiegel gelang die Trennung des Restes. Die zitronengelb gefärbten Nädelchen bräunten sich bei 160° und schmolzen bei 177°. Beim Trocknen im Trockenschrank bei 100° verlor die Substanz ihre schöne hellgelbe Farbe und nahm einen mehr hellolivefarbigen Ton an.

Analysen:

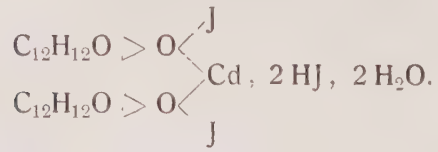
I. 0,1335 g Sbst. ergab. 0,0035 g Gewichtsverlust bei 100°.
II. 0,1922 g Sbst. ergab. 0,1476 g AgCl.
III. 0,1528 g Sbst. ergab. 0,0715 g Au.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . HAuCl_4 . H_2O$ (Mol.-Gew. 734,1):

Ber.: Au 26,87; Cl 19,32; H_2O 2,45.
Gef.: 27,18; 18,97; 2,62.

Die Zusammensetzung stimmt mit dem von Simonis und Elias beschriebenen Dimethylchromongoldchloridsalz überein. Die Substanz ist in Aceton und absolutem Alkohol mit gelber Farbe löslich.

Bis-(1.2.3-trimethylchromon)-cadmiumjodid-jodhydrat,



$C_{12}H_{12}O > O$ — J
$C_{12}H_{12}O > O$ — Cd, 2 HJ, 2 H_2O.
J

1 g 1.2.3-Trimethylchromon wurde in farbloser Jodwasserstoffsäure (1,96) gelöst und eine Lösung von 1 g Cadmiumjodid in Jodwasserstoffsäure hinzugesetzt. Allmählich erfolgte die Bildung eines Niederschlages. Durch schwaches

Erwärmen wurde er wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisierten schwach hellgelb gefärbte kleine Prismen aus. Nach dem Trocknen über Aetzkali zeigten diese einen olivefarbigen Ton. Sie schmelzen bei 152° nach Erweichen von 147° ab.

Beim Digerieren mit Wasser zersetzt sich die Substanz unter Freiwerden von Jodwasserstoff. Beim Trocknen oberhalb 80° verliert die Substanz neben Wasser auch Jodwasserstoff.

Analysen:

I. 0,1532 g Sbst. ergab. 0,1397 g AgJ.

II. 0,2453 g Sbst. ergab. 0,0485 g $CdSO_4$[8].

III. 0,1444 g Sbst. ergab. 0,0057 g Gewichtsverlust (H_2O) bei 65°.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . CdJ_2 . 2HJ . 2H_2O$ (Mol.-Gew. 1034,08):

Ber.: J 49,13; Cd 10,87; H_2O 3,48.

Gef.: I. 49,30; II. 10,61; III. 3,97.

Chloroform löst die Verbindung farblos, Aceton mit gelber Farbe. Die durch Wasser abgespaltenen zwei Mol Jodwasserstoff lassen sich scharf titrimetrisch bestimmen (Indikator Phenolphtalein).

0,1720 g Substanz verbrauchen: 3,5 ccm n/10 NaOH

berechnet: 3,5 „ „

1.2-Dimethylchromon-Jodkalium-perjodid,

$[C_{11}H_{10}O_2]_3 . KJ . J_6$.

Die Anregung zu den Versuchen, Chromone mit Jod und Jodkalium in Reaktion zu bringen, ergab sich aus

8. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure.

den Ergebnissen entsprechender Versuche von Simonis mit Cumarinen. Hierbei zeigte sich eine auffallende Zusammensetzung der erhaltenen schönen Verbindungen. Das Produkt mit dem Cumarin war beispielsweise wie folgt zusammengesetzt:

$$4C_9H_6O_2 \,.\, KJ \,.\, J_3.$$

Den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen in der Chromonreihe konnte man mit einiger Spannung entgegensehen. Ein Unterschied in der experimentellen Bearbeitung ergab sich aus der weit schwereren Löslichkeit der Chromone in siedendem Wasser. Die Cumarinverbindungen entstanden im allgemeinen nur bei verhältnismäßig starken Konzentrationen der Reaktionslösungen, während viel Wasser die erhaltenen Produkte mehr oder minder dissoziierte, also von Nachteil war. Bei den Chromonen machte sich letzterer Umstand nicht so sehr bemerkbar. Es war im Gegenteil zur Erzielung kristallisierbarer Produkte das Arbeiten in ziemlich verdünnten Lösungen geboten. Als günstig erwies sich folgende Arbeitsweise:

0,5 g Dimethylchromon[9] werden in etwa ½ l siedendem Wasser gelöst. Desgleichen werden 2 g Jod in 10 %iger wässeriger Jodkaliumlösung aufgelöst. Beide Lösungen werden in der Siedehitze vereinigt. Beim Erkalten kristallisieren dann lange, dünne, grünschwarze, bronzeglänzende Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton beziehungsweise Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier (solange, bis dieses keine Mutterlauge mehr aufnimmt), zeigen die Kristalle den Schmelzpunkt 156°. Die

9. Herstellung nach Simonis und Petschek Ber. **46**, 2015.

Menge des Jods ist stets so zu wählen, daß die Mutterlauge noch einen Ueberschuß an solchem aufweist, widrigenfalls die erhaltenen Produkte in Zusammensetzung und Schmelzpunkt von dem auf obige Weise erhaltenen abweichen. Die Zusammensetzung des letzteren wurde durch mehrfache und restlose Analysen des Körpers ermittelt: Auf 3 Mol. des Dimethylchromons kommen 6 Atome Jod und 1 Mol. Jodkalium, entsprechend der Formel:

$(C_{11}H_{10}O_2)_3 . KJ . J_6$ (Mol.-Gew. 1449,94).

Analysen:

I. 0,1347 g Sbst. ergab. 0,1516 g AgJ.

II. 0,1479 g Sbst. ergab. 0,0086 g K_2SO_4.

III. 0,1832 g Sbst. ergab. 0,1825 g CO_2; 0,0350 g H_2O.

Ber.: J 61,32; K 2,69; C 27,33; H 2,13.

Gef.: I. J 60,84; II. K 2,61; III. C 27,21; H 2,13.

Die gutausgebildeten Nadeln dieses Perjodids zeigen Pleochroismus und schillern in grün bis dunkelblauen oder goldbronzenen Tönen. Beim Kochen mit Wasser entweicht das Jod. Wird der beim Erkalten sich ausscheidende dunkle Rückstand aus Wasser (Zusatz von Tierkohle) umkristallisiert, so scheiden sich die weißen Nadeln des jodfreien Dimethylchromons aus. Die Jodverbindung kann also nur durch Adsorption zustande gekommen sein.

Die gleiche Reaktion habe ich dann auch auf die Trimethylchromone übertragen können.

1.2.3-Trimethylchromon-jodkalium-perjodid,

$(C_{12}H_{12}O_2)_3 . KJ . J_3$.

0,5 g des Trimethylchromons wurden in kochendem

Wasser zum größten Teile gelöst und eine kochende Lösung von 2 g Jod in 10 %iger Jodkaliumlösung hinzugegeben. Es fiel ein Niederschlag aus, der nach dem Erkalten fast die ganze Lösung durchsetzte. Abfiltriert, bildete er eine grünlich metallisch schimmernde Masse. Die das Gerippe bildenden Nädelchen waren wie durcheinandergewebt und beim Pressen auf Ton verlor sich die lockere Beschaffenheit. Besonders scharf mit einem Spatel gestrichene Stellen glänzten grünlich metallisch.

Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol, der Jodkalium und Jod enthielt, umkristallisiert und so wieder als ein feines Gewebe erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 161°.

Eine aus verdünntem Alkohol ohne Jodzusatz umkristallisierte Probe kristallisierte äußerlich genau so wie das mit Jodzusatz erhaltene Produkt. Die Farbe war nur etwas heller, goldiger schimmernd. Der Schmelzpunkt lag aber bei 125° und die Nadeln stellten nur durch Jod dunkelgefärbtes (unreines) Trimethylchromon (vom Smp. 122°) dar. Es wurde ferner nach der angegebenen Vorschrift in zur Hälfte mit Wasser verdünntem Alkohol gearbeitet und dabei wiederum obiges Produkt erhalten, das bei 161° schmolz.

Um einheitlichere Kristalle zu gewinnen, wurde bei einem weiteren Ansatze in sehr verdünnter wässriger Lösung gearbeitet, aber auch hierbei fiel ein Teil des Reaktionsproduktes sogleich kristallinisch aus. Erst beim Stehen bildeten sich schöne Kristalle. Schmelzpunkt 161—163° (nach vorhergehender Zersetzung).

Präparate von verschiedenen Arbeitsweisen zeigten bei den Analysen auch abweichende Ergebnisse. Bei den Um-

kristallisationen scheint sich Jod abzuspalten. Das erste Einwirkungsprodukt der eingangs erwähnten Arbeitsweise erwies sich in der Zusammensetzung als konstant:

Analysen:

I. 0,1905 g Sbst. ergab. 0,1608 g AgJ.

II. 0,1130 g Sbst. ergab. 0,0082 g K_2SO_4.

Für $(C_{12}H_{12}O_2)_3 . KJ . J_3$:

Ber.: J 45,69; K 3,51.

Gef.: I. 45,63; II. K 3,51.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Jod, und die Lösung wird alsbald farblos. Beim Erkalten scheidet sich das Trimethylchromon in weißen Nadeln aus. Chloroform und Benzol lösen das Perjodid mit der typischen Jodfarbe (violett), Alkohol und Aether geben braune Lösungen — als (geringer) Rückstand bleibt das Jodkalium ungelöst.

II.

Doppelverbindungen mit dem 1.2.5-Trimethylchromon.

Das 1.2.5-Trimethylchromon kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln vom Smp. 106°. Es ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, weniger in Aether. Es löst sich in kalter 25 %iger Salzsäure in Form des Hydrochlorides auf, welch letzteres allerdings bisher noch nicht gefaßt und isoliert wurde. Der Nachweis der Carbonylgruppe wurde von A. Lehmann durch die Oximbildung erbracht und die Anwesenheit der Doppelbindung durch Herstellung des Dibromids. Beim Kochen mit verdünntem Alkali tritt glatte Spaltung in Methylsalicylsäure und Aethylmethylketon ein.

Für die Kombination in einem neutralen Lösungsmittel wurde wiederum Quecksilberchlorid in Alkohol gewählt. Auch hier enthielt das Kondensat ein Molekül Kristallalkohol.

Nach den ausführlichen Mitteilungen über die additionellen Verbindungen des 1.2.3-Trimethylchromons, kann ich mich bei den entsprechenden des 1.2.5-Isomeren kürzer fassen.

1.2.5-Trimethylchromon-Quecksilberchlorid,

$$C_{12}H_{12}O_2 \begin{matrix} HgCl \\ Cl \end{matrix} + C_2H_6O$$

1,9 g 1.2.5-Trimethylchromon wurden mit 2,7 g Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung vereinigt. Es mußte zweimal filtriert werden, um eine klare Lösung zu erhalten. Der Beginn der Kristallisation dauerte bedeutend länger als beim 1.2.3-Trimethylchromon, und zwar mußte die Lösung erst eingeengt werden, ehe nach längerem Stehen farblose Nadeln, beziehungsweise prächtig ausgebildete, schwach gelblich gefärbte, durchsichtige lange Prismen (Balken) erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 162 bis 164°.

Analysen:

I. 0,2015 g Sbst. ergab. 0,0922 g HgS.
II. 0,1960 g Sbst. ergab. 0,1125 g AgCl.
III. 0,1888 g Sbst. ergab. 0,0176 g Gewichtsabnahme bei 100°.

Die bei 100° getrocknete Substanz hatte sich im Aus-

sehen nicht verändert, dagegen war ihr Schmelzpunkt jetzt etwas höher (165—167°).

II b. Bei der Chlorbestimmung der so behandelten Substanz ergaben

0,0904 Sbst. nunmehr 0,0559 g AgCl.

Für $C_{12}H_{12}O_2$, $HgCl_2$. C_2H_6O:

Ber.: Hg 39,61; Cl 14,05.

Gef.: I. Hg 39,45; II. Cl 14,20.

Nach dem Trocknen:

Ber.: Cl 15,45.

Gef.: IIb. Cl 15,33.

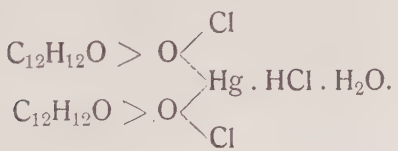
III. Gewichtsabnahme:

Ber.: 9,02.

Gef.: 9,3.

Die Verbindung löst sich in kaltem Aceton und in reichlicher Menge Alkohol und Aether — ferner in siedendem Benzol.

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-quecksilberchlorid-chlorhydrat,



1 g 1.2.5-Trimethylchromon wurde mit 0,7 g Sublimat in rauchender Salzsäurelösung vereinigt. Nach zwei Tagen hatten sich prächtige schwach rosa gefärbte Drüsen gebildet, die sich beim Trocknen über Aetzkali infolge Verwitterung mit einer weißen Schicht überzogen. Sie schmolzen

bei 155°. Aus der Mutterlauge kristallisierten noch einige fast farblose Kristalle aus, die Nadelform zeigten.

Analyse:

0,1953 g Sbst. ergab. 0,1190 g AgCl.

Für $C_{24}H_{24}O_4HgCl_2 . HCl + H_2O$ (Mol.-Gew. 702):

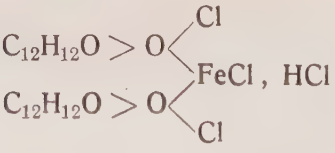
Ber.: Cl 15,15.

Gef.: Cl 15,05.

Das Mol. Salzsäure wird durch Wasser leicht abgespalten, wie durch Titration festgestellt wurde:

0,2108 g Substanz wurden fein gepulvert, mit kaltem Wasser kurz verrührt, filtriert und ausgewaschen. Hierauf wurde mit n/10 Natronlauge bis zur beginnenden Trübung titriert. Verbraucht wurden 3,1 ccm Natronlauge (berechnet 3,0 ccm). Die Rotfärbung erfolgte wiederum erst bei größerem Zusatz von Natronlauge, da Quecksilberchlorid mit in Lösung gegangen war. Beim Trocknen in der Wärme entweicht neben Wasser auch Chlorwasserstoff.

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-ferrichlorid-chlorhydrat,



1 g 1.2.5-Trimethylchromon wurde ebenso wie 0,4 g Ferrichlorid in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösungen nach dem Durchsaugen durch einen Goochtiegel vereinigt. Der so erhaltene gelbe Niederschlag wurde abgenutscht

und im Vakuum über Aetzkali getrocknet. Er schmolz bei 143°, nach Erweichen von 140° ab.

Der Körper löst sich schwer in rauchender Salzsäure, durch Alkohol und Wasser wird er zersetzt. Beim Zusatz von etwas Wasser zu der gelben alkoholischen Lösung findet Entfärbung statt. Die Kristalle werden im Gegensatz zur Dimethylchromonverbindung durch Licht nicht beeinflußt.

Analysen:

I. 0,1864 g Sbst. ergab. 0,0268 g Fe_2O_3[10].
II. 0,2009 g Sbst. ergab. 0,1949 g AgCl[11].
III. 0,1920 g Sbst. ergab. 0,3525 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

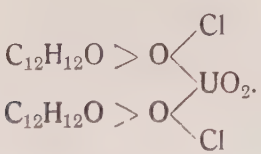
Für $C_{24}H_{24}O_4 . FeCl_3 . HCl$ (Mol.-Gew. 574,7):

Ber.: Fe 9,71; Cl 24,68; C 50,11; H 4,35.
Gef.: I. 10,08; II. 24,35; III. 50,07; 4,60.

Die Zusammensetzung stimmt mit dem Ferrichloridchlorhydrat des 1.2-Di- und 1.2.3-Trimethylchromons überein.

Das gleiche gilt auch von der folgenden Verbindung:

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-uranylchlorid,



1 g 1.2.5-Trimethylchromon wurde mit 1,5 g Uranylchlorid in salzsaurer Lösung vereinigt. Der Niederschlag

10. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen.

11. Nach der Carius'schen Methode, wobei das AgCl vom Fe_2O_3 durch Lösen in Ammoniak getrennt wurde.

war bedeutend heller als der aus dem 1.2.3-Trimethylchromon mit Uranylchlorid erhaltene. Er wurde abgenutscht, auf Ton gepreßt und über Aetzkali im Vakuum getrocknet. Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt sie sich dunkel und verglimmt dann. Zurück bleibt schwarzgrünliches Uranoxyd. Der Körper kristallisiert ohne Kristallwasser.

Analysen:

I. 0,1750 g Sbst. ergab. 0,0692 g U_3O_8.

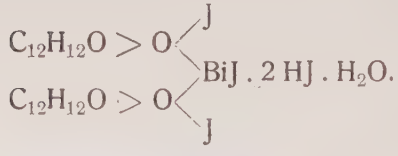
II. 0,1865 g Sbst. ergab. 0,0759 g AgCl.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . UO_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 717,4):

Ber.: U 33,24; Cl 9,88.

Gef.: I. 33,54; II. 10,06.

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-wismut-trijodid-jodhydrat,



$C_{12}H_{12}O > O$ (J) BiJ . 2 HJ . H_2O.

$C_{12}H_{12}O > O$ (J)

0,7 g 1.2.5-Trimethylchromon wurden in Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) gelöst und mit ebenfalls in Jodwasserstoffsäure gelösten 1,2 g Wismuttrijodid vereinigt. Nach zwei Tagen wurden die gebildeten prächtig roten Kristalle abgenutscht und im Vakuum über Aetzkali getrocknet. Dabei dunkelten sie beträchtlich nach. Beim Erhitzen bräunte sich die Substanz und schmolz bei 207°. Im Gegensatz zu der Wismutverbindung des 1.2-Dimethylchromons verbinden sich hier 2 Mol. des Chromons mit einem Mol. Wismuttrijodid, analog den übrigen Metallsalzen.

Analysen:

0,2027 g Sbst. ergab. 0,1907 g AgJ und 0,0371 g Bi_2O_3[12].

Für $C_{24}H_{24}O_4(HJ)_2 . BiJ_3 . H_2O$:

Ber.: J 51,24; Bi 16,79.

Gef.: J 50,85; Bi 16,38.

1.2.5-Trimethylchromon + Platinchlorid in Salzsäure.

2 g des Chromons wurden ebenso wie 1 g Platintetrachlorid in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösungen nach dem Filtrieren (durch ein Asbestfilter) vereinigt. Zunächst erfolgte kein Niederschlag. Auch nach mehreren Stunden war die Flüssigkeit trotz starken Kühlens noch klar — ganz im Gegensatz zu dem Verhalten des 1.2.3-Trimethylchromons. Auch nach zwei Tagen war nichts ausgefallen. Die Lösung wurde nun in eine flache Schale gegossen und verdunsten gelassen. Schon nach kurzer Zeit kristallisierten prächtige schwach rosarot gefärbte Nadeln aus, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Beim Trocknen im Vakuum nahm alles denselben braungelben Ton an. Die Substanz schmolz bei 98—100°. Sie enthält kein Platin und verbrennt vollständig auf einem Platinblech. Sie erwies sich aber als stark salzsäurehaltig (6,5 % HCl), und da sie mit Wasser glatt in Salzsäure und Trimethylchromon dissoziiert,

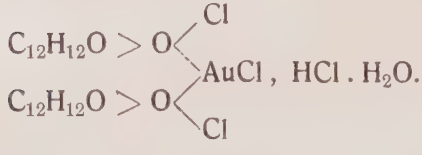
---

12. Die Jodbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und dabei durch Zusetzen von Salpetersäure beim Herausspülen des Jodsilbers Sorge getragen, daß kein basisches Wismutsalz ausfiel. Im Filtrat wurde nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Chlorammonium das Wismut mit Ammoniumkarbonat gefällt und ausgeglüht.

so stellt sie das Chlorhydrat dieses Trimethylchromons (berechnet 8,5 % HCl), vermischt mit diesem selbst, dar. Die Mutterlauge wurde eingedampft und dabei eine ganz geringe Menge einer schwach gelblichen Substanz erhalten, die einen Schmelzpunkt von 167° zeigte.

Der Versuch wurde noch mehrmals wiederholt, da es überaus merkwürdig erschien, daß das 1.2.5-Trimethylchromon keine Platinverbindung bilden sollte, während bei den anderen Chromonen sofort ein dicker gelber Niederschlag der Platinverbindung erhalten wurde. Jedesmal wurde jedoch dieselbe Erscheinung beobachtet. Die Lösung blieb lange klar, erst nach einigen Tagen kristallisierten prächtige Nadeln aus, die sich wiederum als das Chlorhydrat des unveränderten Chromons, vermischt mit diesem selbst, erwiesen; aus der Mutterlauge wurde das Platinchlorid wieder erhalten.

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-goldchloridwasserstoffsäure,



Es wurde nach derselben Vorschrift gearbeitet wie bei dem 1.2.3-Trimethylchromon (S. 31), und auch hier bildete sich beim Vereinigen der Lösungen ein Niederschlag von demselben hellgelben Aussehen. Dieser Niederschlag war jedoch gröber, so daß durch Absaugen über dem Platinkonus die Mutterlauge entfernt werden konnte. Er

bräunte sich ebenfalls beim Erhitzen, jedoch bereits bei 135° und schmolz bei 143°.

Analysen:

I. 0,1260 g Sbst. ergab. 0,0340 g Au.

II. 0,1744 g Sbst. ergab. 0,1332 g AgCl.

Für $C_{24}H_{24}O_4 . HAuCl_4 . H_2O$ (Mol.-Gew. 734,1):

Ber.: Au 26,87; Cl 19,32.

Gef.: I. 27,00; II. 18,89.

Bis-(1.2.5-trimethylchromon)-cadmiumjodid-jodhydrat,

$$\begin{matrix} C_{12}H_{12}O > O \\ C_{12}H_{12}O > O \end{matrix} \begin{matrix} J \\ \\ CdJ . 2\,HJ . 2\,H_2O. \\ \\ J \end{matrix}$$

1 g 1.2.5-Trimethylchromon wurde mit 1 g Cadmiumjodid, beides in Jodwasserstofflösung, versetzt. Der Niederschlag war dunkler gefärbt und voluminöser als der analoge des 1.2.3-Trimethylchromons. Nach dem Abnutschen wurde er aus Jodwasserstoffsäure umkristallisiert und bildete nach dem Trocknen im Vakuum über Aetzkali kleine braungelb gefärbte und teilweise glitzernde Blättchen, die bei 157—160° schmolzen.

Analysen:

I. 0,1960 g Sbst. ergab. 0,1803 g AgJ.

II. 0,1412 g Sbst. ergab. 0,0289 g $CdSO_4$.

Für $C_{24}H_{24}O_4CdJ_2 . 2HJ . H_2O$ (Mol.-Gew. 1016,28):

Ber.: Cd 11,06; J 49,97.

Gef.: 11,07; 49,74.

1.2.5-Trimethylchromon-jodkalium-perjodid,

$$(C_{12}H_{12}O_2)_4 . KJ . J_3.$$

Es wurde nach derselben Arbeitsweise wie beim 1.2.3-Trimethylchromon verfahren (0,5 g Chromon, 2 g Jod in 10 %iger Jodkalilösung), doch wurde die Lösung etwas dünner genommen. Die erhaltenen prächtigen, grünlich metallisch glänzenden großen Nadeln schmolzen bei 125°.

Es gelang auch hier nicht, das ganze erhaltene Produkt in der schönen Kristallform großer Nadeln zu erhalten. Die Hauptmenge bildete ein fest durcheinandergewebtes Gemenge von glitzernden Nädelchen, die beim Pressen auf Ton die Nadelstruktur einbüßten und bei 122° schmolzen.

Die analytische Zusammensetzung der so erhaltenen Substanz variierte zuweilen nicht unbeträchtlich, so daß zweifellos auch hier wiederum Adsorptionsprodukte verschiedener Formeln existenzfähig sind. Eine besonders gut kristallisierte Substanzmenge wurde durchanalysiert mit folgendem Ergebnis:

Analysen:

I. 0,1741 g Sbst. ergab. 0,2862 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
II. 0,1812 g Sbst. ergab. 0,1300 g AgJ.
III. 0,1114 g Sbst. ergab. 0,0069 g K_2SO_4.

Für $(C_{12}H_{12}O_2)_4 . KJ . J_3 = 1299$:

Ber.: C 44,3; H 3,7; J 39,1; K 3,0.
Gef.: I. 44,8; 3,9; II. 38,8; III. 2,8.

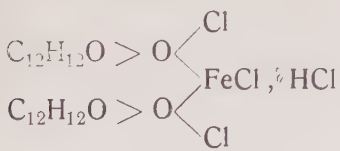
Beim Kochen der schönen stahlblauen Nadeln mit Wasser entweicht alles Jod in Dampfform. Aus der farblosen heißen Lösung kristallisiert halogenfreies Trimethylchromon in weißen Nadeln aus.

III.

Doppelverbindungen mit dem 1.2.6-Trimethylchromon.

Das durch Kondensation von Methylacetessigester und m-Kresol erhaltene Chromon ist von Petschek als 1.2.4-Trimethylchromon angesprochen worden, analog den aus m-Kresol und β-Ketonsäureestern erhaltenen Methylcumarinen, bei denen die Stellung der Methylgruppe in 4 nachgewiesen wurde. Das eigentümliche Verhalten dieses Trimethylchromons bei der hydrolytischen Spaltung und bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung führte Lehmann jedoch dazu, die Stellung der dritten Methylgruppe in 6 anzunehmen, die theoretisch ebenfalls möglich ist, da auch diese ja zum Brückensauerstoff in m-Stellung steht. Die fast farblosen Nadelgebilde (aus verdünntem Alkohol) schmelzen bei 96°. Die Löslichkeit in 25 %iger Salzsäure ist nur gering, in konzentrierter jedoch besser. Daß auch dieses Chromon glatt additionelle Verbindungen mit Metallsalzen eingehen kann, wurde an der Kombination mit Ferrichlorid gezeigt. Von Interesse war dann ferner noch das Verhalten dieses Chromons gegenüber Platinchlorid.

Bis-(1.2.6-trimethylchromon)-ferrichlorid-chlorhydrat,



1 g 1.2.6-Trimethylchromon wurde in rauchender Salz-

säure gelöst und mit 0,5 g Ferrichlorid, die ebenfalls in Salzsäure gelöst waren, vereinigt. Sofort schied sich ein kanariengelber Niederschlag aus, der abgenutscht und im Vakuum über Aetzkali getrocknet wurde. Der Körper schmilzt bei 166°, nach Dunkelfärbung von 100° ab. Durch Umkristallisieren aus rauchender Salzsäure wandelt sich das Pulver in kleine glänzende gelbe Nadeln um. Diese wurden analysiert:

I. 0,1800 g Sbst. ergab. 0,3252 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.
II. 0,2009 g Sbst. ergab. 0,0274 g F_2O_3.

Für $C_{24}H_{14}O_4 . FeCl_3 . HCl$:

Ber.: C 50,11; H 4,35; Fe 9,71.
Gef.: I. 50,42; 4,55; II. 9,54.

Das Eisenchloriddoppelsalz ist in vielen organischen Solventien, wie Aether, Alkohol, Aceton, Essigester mit hellgelber Farbe glatt löslich, Benzol und Eisessig lösten erst in der Siedehitze. Die Lösungen sind tiefgelb. Wasser wirkt dissoziierend und bringt die gelbe Farbe der Substanz sofort zum Verschwinden. Der weißgewordene, in Wasser unlösliche Rückstand ist reines Trimethylchromon und nach genügendem Auswaschen absolut chlor- und eisenfrei. In dem stark sauer reagierenden Filtrat ist das Eisen und Chlor restlos enthalten. Dieser Fall besonders leichter und vollkommener Dissoziation (schon unter dem Einfluß von kaltem Wasser!) ließ es wünschenswert erscheinen, den Vorgang (als Beispiel) quantitativ zu verfolgen.

0,2110 g der gelben Eisenchloriddoppelverbindung wurden unter wenig Wasser zerrieben. Der abfiltrierte und ausgewaschene weiße Rückstand erwies sich als chlor- und eisenfreies 1 . 2 . 6 - Trimethylchromon vom Schmelzpunkt 96°.

(Da bei dem erschöpfenden Auswaschen ein Teil desselben in Lösung geht, war die Feststellung der Menge untunlich.) Im Filtrat wurde mit Ammoniak zuerst das Eisen ausgefällt und dann aus dem angesäuerten Filtrat des letzteren mit Silbernitrat die Salzsäure.

Erhalten wurden:

0,0320 g Fe_2O_3 und 0,2112 g AgCl.

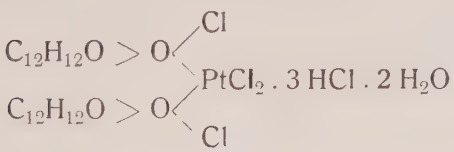
Für $C_{24}H_{24}O_4 . FeCl_3 . HCl$:

Ber.: Fe 9,71; Cl 24,68.

Gef.: Fe 9,24; Cl 24,74.

Die restlose Spaltung der Verbindung durch kaltes Wasser war dadurch erwiesen und auch ein Weg zur Vereinfachung der Analyse derselben (ohne Aufschluß im Schießrohr) gegeben.

Bis-(1.2.6-trimethylchromon)-platinchlorid-chlorhydrat,



1 g 1.2.6-Trimethylchromon wurde in salzsaurer Lösung mit 0,5 g Platinchlorid, welches ebenfalls in Salzsäure gelöst war, versetzt. Sofort erfolgte die Bildung eines rotgelben Niederschlages, der durch den Goochtiegel von der Flüssigkeit getrennt wurde.

Die Substanz schmilzt bei 211° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sinteren von 200° ab. Die Erfahrungen bei der entsprechenden 1.2.5-Trimethylchromonverbindung

(s. S. 43) machten das Durchanalysieren der Verbindung wünschenswert.

Beim Umkristallisieren aus rauchender Salzsäure wurden glänzende gelbliche Prismen erhalten.

Analysen:

I. 0,1820 g Sbst. ergab. 0,2350 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.
II. 0,1670 g Sbst. ergab. 0,0400 g Pt.
III. 0,1251 g Sbst. ergab. 0,1311 g AgCl.

Für $C_{24}H_{24}O_4PtCl_4 . 2HCl + 2H_2O$:

Ber.: C 35,04; H 3,64; Pt 23,73; Cl 25,80.

Gef.: I. 35,21; 3,50; II. 23,98; III. 25,91.

Die Ergebnisse ließen an der Zusammensetzung der Doppelverbindung als $2C_{12}H_{12}O_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$ keinen Zweifel. Die Substanz löst sich fast farblos und leicht in Aceton und Alkohol, dagegen nicht restlos in Aether. Von kaltem Wasser wird sie ebenso schnell und restlos hydrolysiert, wie die vorher beschriebene Eisenverbindung: der weiße unlösliche Rückstand ist chlor- und aschefreies Trimethylchromon.

IV.

Gegenüberstellung der Ergebnisse und Zusammenfassung.

Die theoretischen Ergebnisse der im Vorhergehenden niedergelegten experimentellen Befunde lassen sich zu folgender vergleichenden Uebersicht zusammenfassen:

Gemeinsam ist den auf gleicher Metallsalzbasis aufgebauten Doppelverbindungen die molekulare Zusammensetzung. So haben alle drei Ferrichloriddoppelsalze die Formel $2C_{12}H_{12}O_2 . FeCl_3 . HCl$, die auch mit der entsprechenden Dimethylchromonverbindung $2C_{11}H_{10}O_2 . FeCl_3 . HCl$ korrespondiert u. a. m.

Ein prinzipieller Unterschied in der Reaktion der drei untersuchten Trimethylchromone — der also auf der dritten Methylgruppe gegenüber dem Dimethylchromon von Simonis und Elias, beziehungsweise auf der verschiedenen Lage dieser Methylgruppe (am Benzolkern des Chromons) beruhen müßte —, war nicht zu erkennen.

Von Metallsalzen wurden untersucht: Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Uranylchlorid, Ferrichlorid, Cadmiumjodid und und Wismutjodid.

Verschieden erwiesen sich nur die Zusammensetzungen der Wismutjodidverbindungen der Trimethylchromone einerseits und des Dimethylchromons andererseits (s. S. 28 und 42).

Ueberraschend ist ferner die abweichende Indifferenz des 1.2.5-Trimethylchromons gegenüber Platinchlorid: es bildet sich in der salzsauren Lösung der Komponenten nur das platinfreie Chlorhydrat des Chromons.

Daß aus neutralen Mitteln, wie Alkohol, Verbindungen anderer Zusammensetzung auskristallisieren als aus sauren (Salzsäure), konnte an den Quecksilberchloridprodukten gezeigt werden.

In den Eigenschaften der Verbindungen finden sich viele gemeinsame Punkte. Bemerkenswert ist die leichte Löslichkeit in vielen organischen Solventien, wie Aceton, Aether oder Alkohol trotz des Metallgehaltes. Eine Dissoziation in die Komponenten ist hierbei ausgeschlossen, da das anorganische Metallsalz als solches in den meisten Fällen nicht die leichte Löslichkeit in der organischen Flüssigkeit aufweist, also ausfallen müßte.

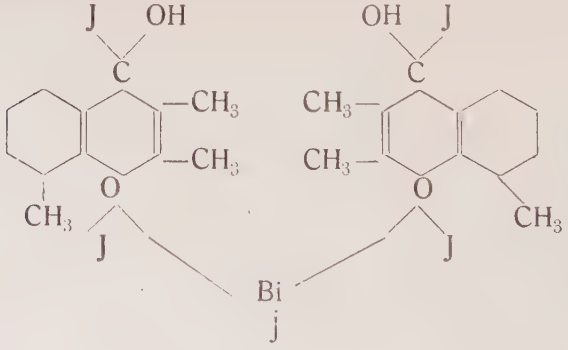
Ganz anders aber liegen die Verhältnisse beim Eintragen der Doppelverbindungen in Wasser und wässrige Lösungen.

Hier tritt fast überall Spaltung der Verbindung ein. Diese konnte an einem Beispiel als quantitativ verlaufend bewiesen werden (s. S. 48).

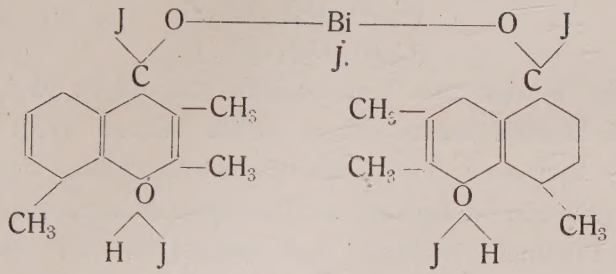
Daraus ergibt sich eine Vereinigung der Komponenten — Metallsalz und Trimethylchromon —, die ungewöhnlicher Art sein muß, und deren Art die Theorie der „Restaffinitäten" zu stützen durchaus geeignet ist.

Alle Produkte lassen sich von dem gleichen einheitlichen Gesichtspunkte aus als Oxoniumverbindungen formulieren. Ob die Anlagerung der Elemente des Metallsalzes an die Sauerstoffbrücke oder das Carbonylradikal des Pyronkernes erfolgt, darüber lassen die Ergebnisse keinen sicheren Schluß zu. Möglich ist die Kombination beider Fälle, indem das Metallsalz sich an die Sauerstoffbrücke und der Chlorwasserstoff oder das Wassermolekül sich an die Carbonylgruppe (oder umgekehrt) anlagern könnte. Letztere besondere Fähigkeit könnte dann durch den eigentümlichen Bau des ersteren einseitigen Additionskomplexes eine genügende Erklärung finden.

Eine solche Formulierung würde sich bei dem auf S. 28 beschriebenen Jodhydrat, wie folgt, gestalten:



oder auch umgekehrt:



Dadurch würde dann die auch hier bestätigte und zuerst von Werner hervorgehobene Ansicht, daß die Fähigkeit sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, sich mit Mineralsäuren kombinieren zu können, mit dem Vermögen zur Bildung von Molekülverbindungen mit Metallsalzen und Säuren parallel geht, eine Erklärung finden. Die obigen Verbindungen sind als solche in organischen Lösungsmitteln beständig, während Wasser spontan hydrolysiert, d. h. die abspaltfähigen Halogenatome zu OH und Halogenwasserstoff verseift und dadurch den Zerfall des aufgebauten Moleküls bewirkt.

Die Verbindungen mit dem Platinchlorid, die in Aether nicht löslich sind, sind wahrscheinlich als Derivate der in sich geschlossenen Platinchlorwasserstoffsäure anzusprechen, desgleichen die Derivate des Goldchlorids als solche der Goldchloridwasserstoffsäure.

Als ein neuer Typus von additionellen Chromonprodukten wurden die Jodkaliumperjodide dieser Körperklasse aufgefunden. Sie bilden sich beim Zusammenbringen wässriger Lösungen des Chromons und Jods in Jodkalium. Die schönen pleochroitischen Kristalle zeigen verschiedene Zusammensetzungen:

$(C_{11}H_{10}O_2)_3 . KJ . J_6$
$(C_{12}H_{12}O_2)_3 . KJ . J_3$
$(C_{12}H_{12}O_2)_4 . KJ . J_3.$

Sie werden zum Unterschiede von obigen Metallsalzkombinationsprodukten durch kaltes Wasser nicht dissoziiert. Erst siedendes Wasser bewirkt Abspaltung des Jods, das durch den Siedeprozeß als Gas restlos ausgetrieben wird. Beim Erkalten kristallisiert dann halogenfreies Di- oder Trimethylchromon in den bekannten prächtigen glänzend weißen Nadeln aus.

Die vorliegende Arbeit wurde während der Jahre 1914 bis 1915, mit Unterbrechung aus Anlaß des Kriegsdienstes, im Organischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule auf Veranlassung und unter Leitung des z. Z. stellvertretenden Vorstehers Herrn Prof. Dr. Simonis angefertigt, dem ich für sein die Studie förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Lebenslauf.

Ich, Hans Albrecht Freiherr von Rechenberg, bin geboren am 22. 10. 1892 in Neurode (Schlesien) als ältester Sohn des derzeitigen Landrats Richard Freiherr von Rechenberg und seiner Ehefrau Freda, geb. von Meyerink, und evangelisch getauft. Ich besuchte die Gymnasien in Köslin, Lüneburg und Breslau und bestand das Abiturienten-Examen am Johannes-Gymnasium in Breslau am 18. März 1911.

Ostern 1911 ließ ich mich an der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau bei der philosophischen Fakultät immatrikulieren und studierte Chemie. Herbst 1912 verlegte ich meinen Wohnsitz nach Berlin und setzte meine Studien auf der Technischen Hochschule in Charlottenburg fort. Hier bestand ich das Verbandsexamen im Januar 1913 und arbeitete dann in dem Laboratorium von Herrn Prof. Dr. Liebermann unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Simonis bis zum August 1914. Von Januar 1913 ab war ich als Assistent von Geheimrat Dr. Lehne bei der Redaktion der Färberzeitung tätig.

Bei Kriegsausbruch trat ich als Kriegsfreiwilliger beim 2. Garde-Regiment z. F. ein und wurde am 22 Januar 1915 zum Leutnant befördert. Am 30. Juli 1915 wurde ich durch Bauchschuß schwer verletzt bei Pawlow in Russisch-Polen und habe die Zeit meiner Rekonvaleszenz von Mitte November ab zur Fertigstellung meiner Dissertation benutzt. Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Januar 1916.